

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-6964

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 カプセルトナー

⑯ 特 願 昭62-162146

⑰ 出 願 昭62(1987)6月29日

⑱ 発 明 者 三 神 武 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

カプセルトナー

2. 特許請求の範囲

1. ポリマーと該ポリマーを溶解もしくは膨潤しうる油性溶剤とを含むバインダーおよび表示記録材料とを含有する芯物質と、該芯物質の周囲に形成された外殻よりなるカプセルトナーであって、該外殻の表面が、該外殻を構成するポリマーと異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子を付着または含有していることを特徴とするカプセルトナー。

2. 上記無機物微粒子が、シリカ微粉末であること特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

3. 該外殻を構成するポリマーが、ポリウレア樹脂および／またはポリウレタン樹脂であること特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

4. 上記被覆処理に使用されるポリマーが、電

子供不活性基を有する化合物の重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

5. 上記被覆処理に使用されるポリマーが、電子吸引性基を有する化合物の重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

6. バインダーの成分として用いられるポリマーが、ポリイソブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、アクリル酸エステルホモポリマーもしくはコポリマーからなる群から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

7. 油性溶剤が、バインダーの成分として用いられるポリマーを溶解もしくは膨潤しうる沸点150℃以上の高沸点溶媒であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルトナー。

8. 油性溶剤が、ジアリールアルカン類および／または塩素化オレフィン類であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のカプセルト

ナー。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、電子写真法の記録方法において形成された潜像を可視画像とするために用いられるカプセルトナーに関する。

〔発明の背景〕

電子写真法などの記録方法におけるトナー像の定着方法としては、加熱定着、溶剤定着および圧力定着の三種類の方法が知られている。そして、環境上の問題などから昨今は溶剤を使用しない加熱定着方法および加圧定着方法が利用されることが多い。

加熱定着法には従来から着色材料とバインダー（粘着性成分）からなるトナーが使用されている。加圧定着法においては上記のトナーが利用されているが、近年トナーをマイクロカプセルに納めた形態としたカプセルトナーの利用が検討されている。

カプセルトナーは、カーボンブラックのような

ナーを形成する際に帯電調節剤を樹脂などと共に混合してトナー内部に分散させる方法が利用されている。帯電調節剤としては、一般に、正の摩擦帯電性を付与するためにはニグロシン等が、そして負の摩擦帯電性を付与するためには金属錯体染料等が使用されている。これらの帯電調節剤は、トナー表面に存在するもののみが電荷調節剤として作用する。

また、カプセルトナーにおいては、上記の帯電調節剤がカプセルトナー表面に有効に存在させることから、カプセルトナー外殻を構成する樹脂によって摩擦帯電性を付与することが試みられている。すなわち、正、負、あるいはその帯電性の強さにおいて、所望の摩擦帯電性を有する樹脂を使用してカプセルトナー外殻を形成し、これによってカプセルトナーの所望の摩擦帯電性を獲得しようとする試みである。しかしながら、所望の摩擦帯電性を有するのに適した樹脂は、カプセルトナー外殻に必要な他の性能、例えば、保存性に劣る樹脂の硬さおよび緻密性、加圧定着性が可

着色材料およびポリマー、油性溶媒などのバインダーを含有する芯物質の周囲に、圧力の付与により破壊する性質を持つ樹脂外殻を形成させることにより得られるマイクロカプセル形態のトナーである。通常のトナーは、カーボンブラックのような着色材料をバインダー中に分散された状態で含有しているトナーである。

〔従来技術および問題点〕

電子写真用の現像剤として従来は表面を絶縁性にしたトナーが一般的に用いられてきたが、最近ではトナー表面に適当な正または負の摩擦帯電性が付与されたトナーが開発されている。

すなわち、鉄粉などのキャリアー粒子あるいは毛皮などとトナーとを摩擦することによりトナーを帯電させ、この帯電トナーを潜像に吸引させる方式の電子写真法に利用するトナーは、装置の種類により正あるいは負に規定される潜像の帯電性に対応した負あるいは正の摩擦帯電性を有することが必要となる。

トナーに摩擦帯電性を付与する方法としてはト

能な程度の外力性等の性能が充分でない、との問題がある。

カプセルトナーに摩擦帯電性を付与する他の方法として、カプセルトナーの外殻表面に帯電調節剤を、あるいは帯電調節剤を有するポリマーを化学結合により結合させる方法が知られている。しかし、この方法については、外殻表面への上記の反応の効率が悪いと、得られる摩擦帯電性も実用上充分なものであるとはいえない。

一方、カプセルトナーに摩擦帯電性を付与する簡便な方法として、シリカ微粉末などの粉末状の電荷調節剤をカプセルトナー表面に付着させて摩擦帯電性を付与する方法が利用されている。

しかしながら、本発明者の検討によると、シリカ微粉末等の電荷調節剤が表面に付与されたカプセルトナーは、その電荷調節剤が貯蔵中あるいは長期間の運転により脱落あるいは剥離しやすい、との問題がある。さらに、電荷調節剤としてシリカ微粉末を使用した場合は、カプセルトナーに所望の摩擦帯電性を付与することは不可能であり、

その性能には限界がある。

【発明の目的】

本発明は、新規な電子写真用カプセルトナーを提供することを目的とする。

さらに、本発明は、所望の摩擦帯電性を付与することが可能であり、かつ摩擦帯電性の安定性が向上したカプセルトナーであって、さらに流動性および保存安定性も優れたカプセルトナーを提供することを目的とする。

【発明の要旨】

本発明は、ポリマーと該ポリマーを溶解もしくは膨潤しうる油性溶剤とを含むバインダーおよび表示記録材料とを含む芯物質と、該芯物質の周囲に形成された外殻よりなるカプセルトナーであって、該外殻の表面が、該外殻を構成するポリマーと異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子を付着または含有していることを特徴とするカプセルトナーにある。

【発明の効果】

本発明のカプセルトナーは、トナー外殻の表面

また、ポリマーで被覆処理された無機物微粒子を使用する利点として、被覆処理するポリマーを選択的に用いることによりカプセルトナーの摩擦帯電性を、正、負あるいは帯電性の強度等について所望の摩擦帯電性を付与することができる。

【発明の詳細な記述】

本発明のカプセルトナーは、ポリマーと該ポリマーを溶解もしくは膨潤しうる油性溶剤とを含むバインダーおよび表示記録材料とを含む芯物質と、該芯物質の周囲に形成された外殻よりなる基本構造を有するものである。

本発明のカプセルトナーは、カプセルトナーの外殻表面が、外殻を構成するポリマーと異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子を付着または含有していることを特徴としている。

カプセルトナーは、通常次のようにして製造される。

カプセルトナーを製造するに際してマイクロカプセルの製造は、通常マイクロカプセルを製造す

に、該外殻を構成するポリマーと異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子を付着または含有しているので、優れた摩擦帯電性と流動性さらには常に良好な可視画像を得ることができ、また長期間使用してもその性能はほとんど変化することがない。

すなわち、本発明のカプセルトナーは、その外殻が優れた流動性および耐久性を有することができ、さらに特に硬度の高い外殻の構成をとり、摩擦帯電性や耐衝撃性等に関しては外殻の構成上考慮していない。一方、カプセルトナーの外殻表面に付着あるいは含有している、外殻を構成するポリマーと異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子は、上記外殻では得られない性能、すなわち摩擦帯電性および耐衝撃性の向上に寄与している。そして、無機物微粒子をポリマーで被覆処理することによる流動性等への悪影響は見られない。従って、このようなカプセルトナーの構成をとることによって上記性能を獲得することができる。

る際に用いる原料を使用し、通常の方法に従って行なうことができる。

すなわち、カーボンブラック等の着色材料、およびポリマー、油性溶媒等のバインダーを含む芯物質の周囲に、圧力の付与により融熔する性質を持つ樹脂外殻を形成させてカプセルトナーを製造する方法は、前述のように既に知られている。

カプセルトナーの製造に際しては、水系液体中などにて界面重合法あるいは外相重合法などのマイクロカプセル製造方法、特に重合反応に基づくマイクロカプセル製造方法を利用して芯物質の周囲に外殻を形成したのち、水洗する方法などの公知の方法が利用できる。

カプセルトナーにおいてバインダーの成分として用いることのできるポリマーの例としては、次のような化合物を挙げることができる。

ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、スチレン系樹脂、スチレン・ブタジエンコポリマー、エポキシ樹脂、ポリエステル、ゴム類、ポリビニ

ルビロリドン、ポリアミド、クマロン・インデン共重合体、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体、アミノ樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、アクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、アクリル酸と長鎖アルキルメタクリレートとの共重合体オリゴマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル。

上記のバインダー用ポリマーとして特に好ましいものは、アクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、メタクリル酸エステルのホモポリマーもしくはコポリマー、またはスチレン・ブタジエンコポリマーである。

バインダーの成分として用いることのできる油性溶剤の例としては、上記のポリマーを溶解もしくは膨潤させうる沸点150℃以上の高沸点溶媒（以下、単に高沸点溶媒ともいう）および上記ポリマーを実質的に溶解もしくは膨潤することのない沸点が100～250℃の範囲内にある有機溶媒（以下、単に低沸点溶媒ともいう）を挙げるこ

（例、トリオクチルトリメリート）；ジアリールアルカン類（例、ジメチルフェニルフェニルメタンなどのジアリールメタン、1-フェニル-1-メチルフェニルエタン、1-ジメチルフェニル-1-フェニルエタン、1-エチルフェニル-1-フェニルエタンなどのジアリールエタン）、塩素化オレフィン類。

低沸点溶媒の具体的な例としては、脂肪族飽和炭化水素、もしくは脂肪族飽和炭化水素を主成分とする有機性液体混合物を挙げることができる。

バインダーは、ポリマー、低沸点溶媒および高沸点溶媒の三者を含む組成物であることが好ましい。

電子写真用トナーのための着色材料としては、カーボンブラック、グラフト化カーボンブラックなどの黒色トナーが一般的に用いられているが、また青色、赤色、黄色などの各種の有機色着色剤も用いられている。カプセルトナーにおいてもこれらの着色材料を用いることができる。

カプセルトナーの芯物質には磁性粒子が含有さ

とができる。この高沸点溶媒の例を以下に記述する。

フタル酸エステル類（例、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート）；脂肪族ジカルボン酸エステル類（例、マロン酸ジエチル、シュウ酸ジメチル）；リン酸エステル類（例、トリクレジルホスフェート、トリキシレリルホスフェート）；クエン酸エステル類（例、o-アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート）；安息香酸エステル類（例、ブチルベンゾエート、ヘキシルベンゾエート）；脂肪族酸エステル類（例、ヘキサデシルミリステート、ジオクチルアジペート）；アルキルナフタレン類（例、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、モノイソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン）；アルキルジフェニルエーテル類（例、o-, m-, p-メチルジフェニルエーテル）；高級脂肪酸または芳香族スルホン酸のアミド化合物類（例、N, N-ジメチルラウロアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド）；トリメリット酸エステル類

れていてもよい。この磁性粒子としては公知の磁性トナー用の磁性粒子（磁化しうる粒子状物質）を用いることができる。そのような磁性粒子の例としては、コバルト、鉄、またはニッケルなどの金属単体、合金もしくは金属化合物などからなる磁性粒子を挙げることができる。なお、磁性粒子として黒色のマグネタイトなどの有色磁性粒子を用いる場合には、そのマグネタイトなどの有色磁性粒子を磁性粒子と着色材料の両者の役目を兼ねる成分として用いることもできる。

カプセルトナーの外殻を形成する樹脂の種類には特に制限はないが、カプセルトナーとしての特性を考慮すると、その外殻樹脂は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステルあるいはエポキシ樹脂であることが好ましい。これらの樹脂は単独であっても、また混合物としても外殻形成用の樹脂として用いることができる。そして、本発明のカプセルトナーは、ポリウレア樹脂、ポリウレタン樹脂、そしてポリアミド樹脂の内少なくとも一種を含む複合体からなることが、

外殻の強度、柔軟性などを考慮すると特に好ましい。また、たとえばシリコンオイルなどの粘着防止剤を併用することが好ましい。

本発明のカプセルトナーの外殻表面は、外殻を構成するポリマーと異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子を付着または含有していることを特徴としている。

すなわち、本発明のカプセルトナーは、その外殻は優れた流動性および耐久性を得ることができるように特に硬度の高い外殻の構成をとり、摩擦帯電性や耐衝撃性等に関しては外殻の構成上考慮していない。一方、カプセルトナーの外殻表面に付着あるいは含有している、外殻を構成するポリマーと異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子は、上記外殻では得られない性能、すなわち摩擦帯電性および耐衝撃性の向上に寄与している。

従って、上記被覆処理に使用されたポリマーによってカプセルトナーの摩擦帯電性と耐衝撃性とを獲得し、無機物微粒子によりその流動性を獲得

は、5 μ m \sim 17 μ mであることが好ましい。本発明に使用することができるシリカの例としては、乾式法シリカおよびジメチルジクロロシラン処理シリカ、ヘキサメチルジシラザン処理シリカ、オクチルトリメトキシシラン処理シリカおよびシリコンオイル処理シリカなどの疎水性シリカを挙げることができる。

無機物微粒子は、カプセルトナーの全重量に対して0.1 \sim 5.0 $\text{wt}\%$ の範囲で含有または付着していることが好ましく、0.5 \sim 3.0 $\text{wt}\%$ の範囲が特に好ましい。

上記無機物微粒子表面の被覆ポリマーは、長期保存の際の保存安定性、摩擦帯電性の維持などのために吸湿性が低いことが望ましいので、通常は吸水率が5%以下の重合体を得ることができる反応性二重結合を有する化合物を使用することが好ましい。

さらに、最終的に得られるトナーの保存安定性を向上させるためには、上述したように鎖状重合体の吸湿性が低いばかりでなく、重合体の硬度があ

っている。また、無機物微粒子を上記ポリマーで被覆処理することにより、無機物微粒子間の凝集が少なくなり保存安定性が向上している。

さらに、この方法によれば、被覆処理するポリマーを選択的に用いることによりカプセルトナーの摩擦帯電性を正あるいは負のいずれにもすることができる。

すなわち、一般に外殻を構成しているポリマーには負の摩擦帯電性を有するものが多いが、その帯電のレベルは低く実用性に問題がある。本発明の外殻と異なった摩擦帯電性を有するポリマーで被覆処理された無機物微粒子を使用すれば、低いレベルの負の摩擦帯電性は向上させることができ、また正の摩擦帯電性が必要な際は被覆ポリマーを正の摩擦帯電性を有するものに選択することによって達成することができる。

上記無機物微粒子の例としては、シリカ、マグネシア、アルミナ、二酸化チタン等を挙げることができる。このような無機物微粒子のうちではシリカが好ましい。さらにシリカの平均一次粒子径

る程度高いことが望ましい。一般に重合体の硬度とガラス転移温度とは相関関係を有するので、通常は、ガラス転移温度が40 $^{\circ}$ C以上の重合体を得ることができる反応性二重結合を有する化合物を使用することが好ましい。

無機物微粒子表面の被覆ポリマーの例としては、以下に示す摩擦帯電性を付与することができる反応性二重結合を有する化合物から得られる重合体あるいはそれらの少なくとも一種を含む共重合体を挙げることができる。

無機物微粒子に負の摩擦帯電性を付与することができる反応性二重結合を有する化合物は、一般には電子吸引性の基を有するものであり、このような基の例としては、ニトロ基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基($-\text{CN}$)、フッ素原子およびシアノ基がある。このような電子吸引性の基を有する反応性二重結合を有する化合物の例としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸およびビニルフロライドを挙げることができる。

また、無機物微粒子に正の静電荷電性を付与することができる反応性二重結合を有する化合物は、一般に電子供与性の基を有するものであり、このような基の例としては、アミノ基および水酸基である。このような電子供与性の基を有する反応性二重結合を有する化合物の例としては、ビニルピリジン類(2-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等)、(メタ)アクリル酸エステル類(メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等)、N-ビニルイミダゾール類(N-ビニル-2-イミダゾール、N-ビニル-2,4-ジメチルイミダゾール等)、メチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミドおよびビニルカルバゾール等を挙げることができる。

トナーの特性を考慮すると上記の化合物のなかでも、特にアクリロニトリル、ビニルピリジン類、アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステル類またはN-ビニルイミダゾール類のそれぞれの重合体またはこの中の少なくとも一種を含む共重合

る油滴状に分散された芯物質の周囲に、ポリウレア樹脂および/またはポリウレタン樹脂からなる外殻を形成させることによりマイクロカプセルを製造する方法は既に公知であり、本発明のカプセルトナーを製造するためにもそれらの公知方法を利用することができる。

たとえば、カプセルトナーの製造のために利用することのできる重合反応を利用したマイクロカプセルの製造方法としては、界面重合法を挙げることができる。また、本発明において利用することのできる重合反応を利用したマイクロカプセルの製造方法の他の例としては、内部重合法および外部重合法を挙げることができる。

ポリウレア樹脂および/またはポリウレタン樹脂からなる外殻は、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマーなどのポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミンなどのポリアミン、アミノ基を二個以上含むプレポリマー、ビペラジンおよびその誘導体、ポリオール

体を、無機物微粒子表面の被覆ポリマーとして用いることが好ましい。

上記の反応性二重結合を有する化合物の重合反応により得られる重合体の使用量は、前記無機物微粒子に対して、一般に0.1~10wt%、好ましくは、1~5wt%である。

前記無機物微粒子の表面をポリマーで被覆する方法としては、無機物微粒子表面でモノマーを重合させることにより磁性粒子の表面にポリマー被覆層を形成する方法あるいは適当な溶媒に溶解したポリマー溶液中に無機物微粒子を浸漬あるいは分散した後無機物微粒子を乾燥することにより前記無機物微粒子表面にポリマー被覆層を形成する方法等の公知の方法を用いることができる。

次に、ポリウレタン樹脂、或いはポリウレア樹脂の外殻からなるカプセルトナーを製造する方法を例にしてカプセルトナーの製造方法を説明する。

水性液体中において、着色材料およびバインダー(そして所望により磁性粒子など)を含むす

などとを水系溶媒中で界面重合法により反応させることにより、容易にマイクロカプセルの外殻として形成することができることが知られている。

また、カプセルトナーの外殻として好ましいポリウレア樹脂および/またはポリウレタンそしてポリアミド樹脂からなる複合壁、たとえば、ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁、あるいは、ポリウレア樹脂、ポリウレタン樹脂およびポリアミド樹脂からなる複合壁は下記の方法により製造することができる。

ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁、ポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁は、たとえば、ポリイソシアナートと酸クロライドそしてポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpH調整、ついで加圧を行なうことからなる界面重合法により調整することができる。また、ポリウレア樹脂とポリアミド樹脂からなる複合壁は、ポリイソシアナートと酸クロライドそしてポリアミンを用い、反応液とな

る乳化媒体のpH調整、ついで加温を行なうことにより調製することができる。これらのポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合膜、およびポリウレタン樹脂とポリアミド樹脂からなる複合膜の製造方法の詳細については特開昭58-66948号公報に記載がある。このような複合膜からなる外殻は、特に磁性粒子を芯物質内に含有するカプセルトナーを形成するために適している。

外殻樹脂の形成のための重合反応に関与するモノマーは、外殻を形成する樹脂によっても相違するが、通常は二種類以上のモノマーを組合わせて用いる。そのようなモノマーの組合わせの例としてはイソシアナート基、チオイソシアナート基、ビスクロロホルメート基、酸クロライド基およびスルホニルクロライド基からなる群より選ばれる基を含む二官能基性化合物のうちの少なくとも一つと、水、多価アミン、多価アルコール、多価チオール、多価アミンおよび多価カルボン酸からなる群より選ばれる化合物のうちの少なくとも一つとの組合せを挙げることができる。

レート（商品名：アクリベース、MM-2002-1：藤合化成工業）10重量%を含有する1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタンの溶液40gとマグネタイト磁性粒子（商品名：EPT-1000：戸田工業）70gとを自動乳鉢中で湿練分散して分散液（磁性インク）を調製した。

別に酢酸エチル60gに沸点170~190℃のパラフィンオイル20g、ジメチルフェニルシロキサン（商品名：シリコーンKF50、3000cs：信越化学工業）3g、ヘキサメチレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルの付加化合物（商品名：パーノックD-950：大日本インキ化学工業）10g及びトリレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルの付加化合物（商品名：パーノックD-750：大日本インキ化学工業）10gを溶解した溶液を調製し、この溶液を前記の分散液（磁性インク）と混合して油性相を調製した。ただし、この油性相混合液（芯物質

外殻が形成されたマイクロカプセルは、次いで水洗される。

なお、外殻を形成する反応の際に反応系に含有される外殻材料の溶解を除去する操作を行ないながら外殻形成反応を行なうことが好ましい。

次に本発明の実施例および比較例を示す。尚、実施例および比較例において「%」は、特に記載のない限り「重量%」を意味する。

【実施例1】

ポリアクリルニトリル（分子量：45,000）の0.1%酢酸エチル溶液400gを攪拌しながらその溶液に乾式法シリカ（商品名：アエロジル200、日本アエロジル工業）を添加し高速攪拌機で混合分散した後、噴霧乾燥、造粒を行ない、次いでで分級機で1μm以下に分級混合して、ポリアクリルニトリル被覆層を有するシリカ粒子を得た。

次いで、ポリイソブチルメタクリレート（商品名：アクリベース、MM-2002-2：藤合化成工業）20重量%、ポリイソブチルメタクリ

と外殻形成材料の混合液の調製は、その液温を25℃以下に調節しながら実施した。

別に、メチルセルロース（メトキシ基置換度：1.8、平均分子量：15000）の4%水溶液200gにジエチレントリアミン0.2gを添加して水性媒体を調製し、この水性媒体を15℃に冷却した。

この水性媒体中に前記の油性相混合液を乳化分散させて、乳化液中の油滴粒子の平均サイズが約12μmの水中油滴型エマルジョンを得た。

エマルジョン調製から約10分後にジエチレントリアミンの2.5重量%水溶液50gを徐々に滴下し、60℃の恒温槽にて3時間攪拌し、カプセル化を終了させた。次にこのマイクロカプセル分散液を5000rpmの遠心分離操作にかけ、生成したマイクロカプセルとメチルセルロース含有水溶液（上澄み液）とを分離し、得られたマイクロカプセルスラリーを水に分散させて30%分散液を調製した。得られた分散液を再び遠心分離にかけ、得られたマイクロカプセルスラリーを水

に分散させ再び30重量%の分散液を調製した。上記の遠心分離、分散よりなる水洗操作を更に一回行ない、遠心分離して得られたマイクロカプセルスラリーに水450gを加えて、マイクロカプセル分散液とした。

得られたマイクロカプセル分散液をデカンテーション法により15回水洗後、トナーに対して前記表面処理シリカ微粉が0.5重量%となるように添加し、オープンにより80℃で乾燥しカプセルトナーを得た。なお、このカプセルトナーのバインダー組成物を別に調整して粘度を測定したところ25000cP(25℃)であった。

得られたカプセルトナーを鉄粉キャリア(同和鉄粉工業調整、DSP-132)と混合して、この混合物のブローオフ帯電性を測定したところ、 $-4.0 \mu\text{C/g}$ であった。

次に、得られたカプセルトナーを用い25℃、65%RHで通常の電子写真法により形成された正帯電性静電潜像を磁気ブラシ法により現像したのち、普通紙に転写して150kg/cm²の圧力

+3.0 $\mu\text{C/g}$ であった。

次に、得られたカプセルトナーを用い25℃、65%RHで通常の電子写真法により形成された負帯電性静電潜像を磁気ブラシ法により現像したのち、普通紙に転写して150kg/cm²の圧力で定着した。

定着された可視画像は鮮明でカブリがない画像であり、鉛筆画像も鮮明にコピーできた。

この可視画像を定着15分後に指でこすったが変化は見られなかった。

次に、二万枚連続複写の耐久試験を行なったところ、二万枚連続複写後でも画像濃度の低下が殆ど見られなかった。さらに三万枚連続複写の耐久試験を行なったが、実質的に問題となる程度の画像濃度の低下は見られなかった。

[実施例3]

実施例1において、シリカの表面処理に用いたポリマーをポリアクリルニトリルの代わりに5-メチル-2-ビニルピリジンの重合物(分子量:

で定着した。

定着された可視画像は鮮明でカブリがない画像であり、鉛筆画像も鮮明にコピーできた。

この可視画像を定着15分後に指でこすったが変化は見られなかった。

次に、二万枚連続複写の耐久試験を行なったところ、二万枚連続複写後でも画像濃度の低下が殆ど見られなかった。さらに三万枚連続複写の耐久試験を行なったが、実質的に問題となる程度の画像濃度の低下は見られなかった。

[実施例2]

実施例1において、シリカの表面処理に用いたポリマーをポリアクリルニトリルの代わりにN、N-ジエチルアミノエチルメタクリレートとメチルメタクリレート(重量比、40:60)との共重合物(分子量:25,000)を使用した以外は実施例1と同様に製造した。

得られたカプセルトナーを鉄粉キャリア(同和鉄粉工業調整、DSP-132)と混合して、この混合物のブローオフ帯電性を測定したところ、

30,000)を使用した以外は実施例1と同様に製造した。

得られたカプセルトナーを鉄粉キャリア(同和鉄粉工業調整、DSP-132)と混合して、この混合物のブローオフ帯電性を測定したところ、+3.5 $\mu\text{C/g}$ であった。

次に、得られたカプセルトナーを用い25℃、65%RHで通常の電子写真法により形成された負帯電性静電潜像を磁気ブラシ法により現像したのち、普通紙に転写して150kg/cm²の圧力で定着した。

定着された可視画像は鮮明でカブリがない画像であり、鉛筆画像も鮮明にコピーできた。

この可視画像を定着15分後に指でこすったが変化は見られなかった。

次に、二万枚連続複写の耐久試験を行なったところ、二万枚連続複写後でも画像濃度の低下が殆ど見られなかった。さらに三万枚連続複写の耐久試験を行なったが、実質的に問題となる程度の画像濃度の低下は見られなかった。

た。

【比較例1】

実施例1において、表面処理したシリカを使用せずに、疎水性シリカ（商品名：RA-200H、日本アエロジル製）を用いた以外は実施例1と全く同様の方法でグラフト重合物を表面処理したカプセルトナーを得た。

得られたカプセルトナーの帯電量を実施例1と同様の方法で求めたところ、 $-2.5 \mu\text{C/g}$ であった。

次に、得られたカプセルトナーを用い2.5で、85%RHで通常の電子写真法により形成された負帯電性静電潜像を磁気ブラシ法により現像したのち、普通紙に転写して 1.50 kg/cm^2 の圧力で定着した。

定着された可視画像は濃度がやや薄く、また、鉛筆画像に僅かにかすれが見られた。

この可視画像を定着15分後に指でこすったが変化は見られなかった。